

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-66777

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 03 C 11/00識別記号 庁内整理番号  
6570-4G

②④公告 昭和63年(1988)12月22日

発明の数 3 (全7頁)

④発明の名称 多孔質ガラス成形物及びその製造方法

②特 願 昭59-162085

③公 開 昭61-40841

②出 願 昭59(1984)7月31日

③昭61(1986)2月27日

⑦発 明 者	中 島	忠 夫	宮崎県宮崎市大字塩路501
⑦発 明 者	河 野	幹 雄	宮崎県児湯郡新富町3331の1
⑦発 明 者	清 水	正 高	宮崎県宮崎市出来島町1番5号
⑦出 願 人	宮 崎	県	宮崎県宮崎市橋通東2丁目10番1号
⑦代 理 人	弁理士 三枝 英二	外2名	
審 査 官	足 立	法 也	

1

2

## ⑦特許請求の範囲

1  $\text{SiO}_2$ 60~80重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 7~15重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 6~12重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 3~7重量%及び $\text{CaO}$ 3~7重量%からなり、孔径200nm~10000nmの円筒状の細孔を有し細孔容量が0.3~1.2cc/gである多孔質ガラス成形物。

2  $\text{SiO}_2$ 45~70重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 5~15重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 8~30重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 5~10重量%及び $\text{CaO}$ 8~25重量%を必須成分とする基礎ガラス成形物を680℃~800℃の範囲内の一定温度で2~72時間熱処理した後、酸可溶成分を溶出除去することを特徴とする多孔質ガラス成形物の製造方法。

3  $\text{SiO}_2$ 45~70重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 5~15重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 8~30重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 5~10重量%、 $\text{CaO}$ 4~20重量%及び $\text{MgO}$ 1.6~12.5重量%を必須成分とする基礎ガラス成形物を680~800℃の範囲内の一定温度で2~72時間熱処理した後、酸可溶成分を溶出除去することを特徴とする多孔質ガラス成形物の製造方法。

## 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、多孔質ガラス成形物及びその製造方法に関する。

## 従来の技術及び問題点

$\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 系ガラスにおいては、高い酸質成分と $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分とが分相を生ずるので、分相したガラスを酸溶液で処理して $\text{Na}_2\text{O}$

- $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分を溶出させ、多孔性高い酸ガラスを得る方法が知られている(米国特許第2106744号及び第2215039号)。しかしながら、この公知の系においては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が存在すると分相が著しく抑制されるので、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量は、最大限4~5重量%程度に抑制されている。従つて、使用するガラス原料に大巾な制限があり、例えばシラスとして知られている南九州産の火山灰に含まれる安価な火山ガラスを使用することは出来ない。更に、上記の公知の系では、基礎ガラスの組成が単純である為、原料の組成変動の影響を受けやすく、又、得られる多孔性ガラスは化学的耐久性に劣る等の問題点も存在する。

## 問題点を解決するための手段

本発明者は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量に対する制約の少ない多孔性ガラスを得るべく種々研究を重ねた結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量が5~15%にも達するにもかかわらず、或る新たな組成の $\text{CaO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラスが分相現象を呈することを見出し、この知見に基づいて既に特許出願をした(特願昭56-23772)。

本発明者は、更に研究を重ねた結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量の制約が少なく、かつ多孔質ガラスの細孔径を容易に制御できる多孔質ガラス成形物の製造方法を見出し、ここに本発明を完成した。

即ち、本発明は、 $\text{SiO}_2$ 60~80重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 7~15重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 6~12重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 3~7重量

%及びCaO3～7重量%からなり、孔径200nm～10000nmのほぼ円筒状の細孔を有し、細孔容量が0.3～1.2cm<sup>3</sup>/gである多孔質ガラス成形物（以下これを本願第一発明とする）並びに、SiO<sub>2</sub>45～70重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>5～15重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>8～30重量%、Na<sub>2</sub>O5～10重量%及びCaO8～25重量%を必須成分とする基礎ガラス成形物を680～800℃の範囲内の一定温度で2～72時間熱処理した後、酸可溶成分を溶出除去することを特徴とする多孔質ガラス成形物の製造方法（以下これを本願第二発明とする）に係わる。

本願第二発明で使用する基礎ガラス成形物は、SiO<sub>2</sub>45～70重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>5～15重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>8～30重量%、Na<sub>2</sub>O5～10重量%及びCaO8～25重量%を必須成分とする。

公知のNa<sub>2</sub>Oを含有しない基礎ガラスは、熱処理による分相性が顕著なために、酸処理により生じる細孔の精密な制御が困難であり、細孔径が大幅にばらつく。これに対して、Na<sub>2</sub>Oを添加した上記組成の基礎ガラスは、Na<sub>2</sub>Oが分相の速度を抑制する効果を有するので分相性が緩和され、細孔径を制御することが容易となる。

一般に、同一組成の基礎ガラスを使用する場合、多孔質ガラスの細孔の大きさは、分相のサイズに直接依存するので、熱処理条件の設定は、細孔設計上極めて重要である。本発明で使用する基礎ガラスの組成範囲内では、いずれの組成点においても、以下の事項が成立する。すなわち、熱処理温度を一定として熱処理時間を変化させた場合、下記式(1)に示す如く、熱処理の経過とともに細孔径は指数関数的に増加する。一方、熱処理時間を一定として熱処理温度を変化させた場合、下記式(2)に示す如く、温度の上昇とともに細孔径は増大する。

$$\ln \bar{r} = 0.5 \ln t + a \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\ln \bar{r} = -E/2RT + b \quad \dots\dots\dots(2)$$

ただし  $\bar{r}$  : 平均細孔径 (Å)

t : 熱処理時間 (hr)

T : 熱処理温度 (°K)

R : 気体定数

E : 活性化エネルギー (kcal/mole)

a、b : 組成によつてきまる定数

従つて、上記式(1)又は(2)を利用することにより、基礎ガラスの熱処理条件を決定すればよい。

更に本発明者は、研究を重ねた結果本願第二発明による効果に加えて、作業性に優れた多孔質ガラス成形物の製造方法を見出した。即ち、本発明は、SiO<sub>2</sub>45～70重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>5～15重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>8～30重量%、Na<sub>2</sub>O5～10重量%、CaO4～20重量%及びMgO1.6～12.5重量%を必須成分とする基礎ガラス成形物を680～800℃の範囲内の一定温度で2～72時間熱処理した後、酸可溶成分を溶出除去することを特徴とする多孔質ガラス成形物の製造方法（以下、本願第三発明とする）にも係わる。

本願第三発明は、本願第二発明の基礎ガラス成形物に代えてCaOを4～20重量%とし新たにMgOを1.6～12.5重量%添加し、他は本願第二発明と同じ組成の基礎ガラス成形物を使用する。基礎ガラスをこのような組成とすることにより、細孔径を容易に制御できるという効果を失なうことなく、基礎ガラス成形物製造時における成形作業温度付近でのガラスの粘度の温度勾配を小さくできる。このため作業時における粘度の増加を抑制でき、作業性が改善できる。

本願第二発明及び第三発明で使用する基礎ガラス成形物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば以下のような方法により製造できる。即ち、所定の組成となるように原料を調合し、良く混合した後、混合物をガラス熔融ルツボに入れ、約1200℃でか焼し、原料を分解して溶融させ、次いで温度を約1300～1400℃に上昇させ、1～2時間後に溶融を完了する。次に、溶融物を常法に従つて中空管、板、球等に成形することにより基礎ガラス成形物が得られる。

本発明に於いては、上記基礎ガラス成形物を680～800℃の範囲内の一定温度で2～72時間熱処理する。この熱処理によりガラス組織に二相分離現象が生じ、透明な基礎ガラスが白濁ないし白色不透明に変化する。この熱処理工程に於いて、粒度10～200μm程度の炭酸カルシウム、アルミナまたは窒化ホウ素の粉末粒子を基礎ガラス成形物の周囲に充填することにより、基礎ガラス成形物の変形及び基礎ガラス成形物相互の溶着を防止することができる。このうちで、窒化ホウ素はガラスに対して最も不活性なため理想的な充填剤である。

次いで、上述の如くして熱処理された分相ガラ

5

6

スを1～2規定程度の塩酸または硝酸に50～100℃の温度で2～24時間程度浸漬することにより、分相ガラス中の酸に可溶な分離相であるほう酸カルシウム相が溶出除去され、多孔構造を有するガラス成形物が製造される。

また、この酸処理に先立つて分相ガラスを20℃以下の温度で1～5%のフッ酸に3～15分間浸漬することにより、ガラスの表面処理を行なつておくと、表面に存在するSiO<sub>2</sub>に富む耐酸抵抗層が、化学研磨されて除かれ、酸処理をより迅速にしかもより均一に実施することができる。

この様にして得られた多孔質ガラス成形物では、ほう酸カルシウム相中に分配されたSiO<sub>2</sub>が、酸処理時の加水分解によつてゲル化し、細孔内に残留することがある。この場合、これらのSiO<sub>2</sub>ゲルのために、多孔質ガラスの細孔容積は、基礎ガラスの組成および熱処理条件から予測されるそれよりも小さくなるので、細孔容積のより大きい多孔質ガラス成形物を得るために、SiO<sub>2</sub>ゲルを取り除くことが好ましい。このために、酸可溶成分を溶出除去した多孔質ガラス成形物を更に50℃以下の温度で0.02～0.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に1～6時間程度浸漬することにより、SiO<sub>2</sub>ゲルをけい酸ナトリウムとして抽出することができる。処理温度は、常温又はその近傍とすることが好ましい。水酸化ナトリウム濃度が高過ぎたり、処理温度が高過ぎる場合は、多孔質シリカ骨格そのものを損なうおそれがある。

このようにして本願第二発明及び第三発明の方法により得られる多孔質ガラス成形物は、孔径が200～10000nmの範囲に精密に制御された貫通孔を多数有し細孔容量は、0.3～1.2cc/gである。本発明多孔質ガラス成形物の組成は、SiO<sub>2</sub>60～80重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>7～15重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>6～12重量%、Na<sub>2</sub>O3～7重量%及びCaO3～7重量%の範囲内にあり、具体的には原料組成、熱処理温度、熱処理時間等によつて決定される。熱処理温度が高く、熱処理時間が長いほどSiO<sub>2</sub>の含有量が低くなり、他の成分は上記した組成域の範囲内で相対的に高くなる。逆に、熱処理温度が低く、熱処理時間が短かいほどSiO<sub>2</sub>の含有量が高くなり、他の成分の含有量は、相対的に低くなる。

本発明多孔質ガラス成形物は、細孔径が200～10000nmの範囲で制御されたもので、耐熱性、断

熱性、耐食性、耐久性等に富む無機材料であり、他の多孔質無機材料と比較して高強度を有する。本発明多孔質ガラスと他の多孔性無機材料との圧縮強度の比較を第1表に示す。

第 1 表

材 料	気孔率	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
本発明多孔質ガラス	0.55	2000～3000
アルミナ	0.55	300
ジルコニア	0.55	650
ガラスムライト焼結体	0.25	2000

また、一般に多孔体の機械的強度は、その多孔体の気孔率に依存することが知られており、次の関係で示される。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP)$$

ただし $\sigma$ は材料の破壊強度、Pは気孔率、 $\sigma_0$ はP=0のときの破壊強度、bは材料の種類によつて決まる常数である。

ここでbは、材料の破壊強度の気孔率依存性を表わす常数であり、材料評価のうえからこの値が小さいことが望ましい。本発明多孔質ガラスと他の多孔性無機材料のb値を第2表に示す。

第 2 表

材 料	b 値
多孔質ガラス	0.98
アルミナ	8～9
ジルコニア	7
トリア	6.6
3CaO・SiO <sub>2</sub>	2.5～3.7
半水石膏	3.5

第1表及び第2表から、本発明多孔質ガラス成形物は、他の多孔質材料と比較して機械的強度が大きくまた気孔率の増加にもかかわらず強度の低下が少ないことが明らかである。

また、本発明多孔質ガラス成形物の細孔形状は水銀圧入式ポロシメーターの測定によれば、第1図に示すような円筒状をしていることが明らかである。図に於いて、1が細孔である。この細孔は、必ずしも直線的な円筒形を有しないが、細孔の断面直径は平均してほぼ一定である。このよう

な細孔が成形物の内部で互いに絡み合い、つながりあつて複雑な多孔構造を形成している。一方、セラミックス多孔体は、骨材粒子の結合によつてできる隙間が細孔となるものであり、細孔形状はインクつぼ（インクボトル）型である。第2図にセラミックス多孔体の細孔構造の模式図を示す。この細孔は、孔径の大きな空隙とこれらを連結する細い孔路からできており細孔の断面直径は、場所によつて異なることが知られている（最新ファイナセラミックス技術、工業調査会編、136ページ、1983年10月10日発行）。

このように本発明多孔質ガラス成形物の細孔は、一定孔径の円筒状であるために、例えばフィルターメディアとして応用する場合に、細孔内部での目詰まりがほとんどおきず円滑にろ過が行なわれる。一方セラミックスフィルターでは、細孔がインクつぼ型であるために、孔路部分で目詰まりが起き、ろ過不能状態に至りやすい。このように本発明多孔質ガラス成形物は、分画精度が優れているだけでなく、目詰まりを起こしにくい理想的なフィルターメディアとして利用することができる。

なお、本発明においては、基礎ガラスの原料の一部としてシラスの如き火山灰等に含まれる火山ガラスを使用するのが有利である。 $\text{SiO}_2$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源となる火山ガラスは、原料のガラス化速度を増大させるとともに、原料コストを大巾に低減させる。又、火山ガラスに含まれる不純物のほとんどは、ほう酸カルシウム相に分配され、酸により溶出するので、多孔質ガラスの性能に実質的に影響を与えない。

#### 発明の効果

- (1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量に対する制約が大巾に緩和されたので、広範囲の原料を使用し得る。
- (2) 従つて、シラスを代表例とす火山灰に由来する安価な火山ガラスを使用する場合には、多孔性ガラスの物性を害うことなく、大巾なコスト低減が可能である。
- (3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量が高いので、化学的耐久性に優れている。
- (4) 5元系または6元系成分を必須成分とする基礎ガラスを使用するので、原料の組成変動の影響を受けにくい。
- (5) 多孔質ガラスの細孔の孔径を一定に制御する

ことが容易である。

- (6) 基礎ガラスの成形作業時における粘度の増加を抑制でき、作業性が向上する。
- (7) 得られる多孔質ガラスは、他の多孔性無機物質と比較して高強度を有し、気孔率の増加による強度の低下が少ない。
- (8) 本発明多孔質ガラス成形物は、孔径がほぼ一定で円筒状の細孔を多数有するので、例えばフィルターメディア等として応用した場合に目詰まりが起きにくく有用である。

#### 実施例

次に実施例を示して本発明を更に詳しく説明する。

#### 実施例 1

- 基礎ガラスの主要成分が、 $\text{SiO}_2$ 50%、 $\text{CaO}$ 13%、 $\text{MgO}$ 5%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 17%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 9.41%及び $\text{Na}_2\text{O}$ 5.59%となるように、火山ガラスよりなる天然の火山灰シラス、炭酸カルシウム、ホウ酸、ソーダ灰及びマグネシウムを調合し、1350°Cで溶融して基礎ガラスを合成した。熔融物の温度が1200°Cに降下したところで吹きガラス法により直径10mm肉厚約1mm長さ約500mmの中空ガラス管を成形した。この成形物の内側と外側に200mesh以下のアルミナの粉末をムラ無く満たし、725°C、740°C及び755°Cに精密に保持された炉の中でそれぞれ20時間熱処理した。得られた熱処理物を10°Cの2%フッ酸に約10分浸漬して表面処理した後、80°Cの1規定塩酸に4時間浸漬し、熱処理の結果生じた分離相を酸に溶出させて取り除いた。これを更に0.5規定の水酸化ナトリウム溶液で処理することにより、細孔の中に残留するシリカを除き、中和、水洗、乾燥を経て目的とする多孔質ガラスよりなる中空管状成形物を得た。これらの成形物の化学組成、細孔特性及び機械的強度を第3表に示す。ただし、化学組成に関して原料の火山灰シラスに由来する不純物は省略した。

第 3 表

試料番号	1	2	3
熱処理温度	725°C	740°C	755°C

試料番号		1	2	3
化学組成 wt%	SiO <sub>2</sub>	69	68	64
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	13	12
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	10	11
	Na <sub>2</sub> O	5	5	6
	CaO	3	4	6
細孔直径nm		1200	2100	2500
比表面積 m <sup>2</sup> /g		1.74	0.92	0.74
細孔容量 cm <sup>3</sup> /g		0.523	0.484	0.464
気孔率		0.57	0.55	0.54
圧縮破壊強度 kg/cm <sup>2</sup>		1028±100	1463±163	1432±155

得られた多孔質ガラス成形物（試料番号1）の電子顕微鏡写真を第3図に、細孔分布のグラフを第5図に示す。比較として多孔性アルミナセラミックスの電子顕微鏡写真を第4図に細孔分布グラフを第6図に示す。これらの図から本発明多孔質ガラス成形物は、多孔性アルミナセラミックスと比較して細孔径が良くまとまり、精密に制御され

た一定の孔径の細孔を無数に有することが明らかである。

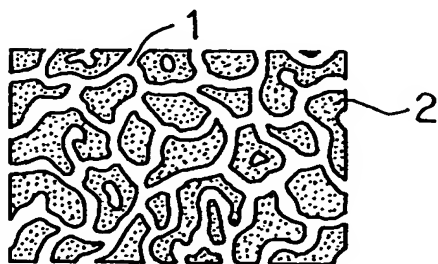
#### 実施例 2

- 実施例1に於いて725℃で20時間熱処理した基礎ガラス成形物を10℃の2%フッ酸に約10分浸漬したのち、80℃の1規定塩酸に4時間浸漬して酸可溶分を除去した。得られた多孔質ガラス成形物の細孔容量は、0.350cm<sup>3</sup>/gであつた。

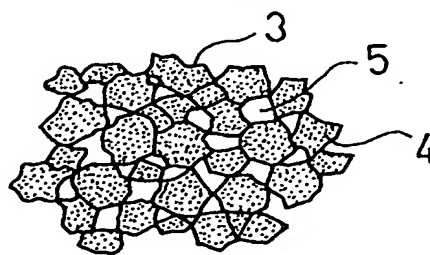
#### 図面の簡単な説明

- 10 第1図は本発明多孔質ガラス成形物の細孔構造を示す模式図、第2図はセラミックス多孔体の細孔構造を示す模式図、第3図は実施例1で得られた多孔質ガラス成形物（試料番号1）の結晶の構造の電子顕微鏡写真（1800倍）、第4図は多孔性アルミナセラミックスの結晶の構造の電子顕微鏡写真（1800倍）、第5図は実施例1で得られた多孔質ガラス成形物（試料番号1）の細孔分布のグラフ、第6図は多孔性アルミナセラミックスの細孔分布のグラフである。
- 20 尚、図に於いて、1は細孔、2はスケルトン、3は結合材、4は骨材、5は気孔である。

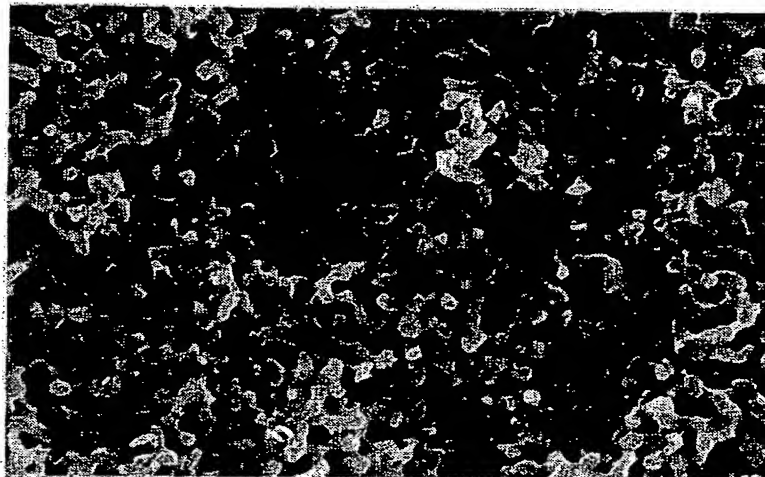
第1図



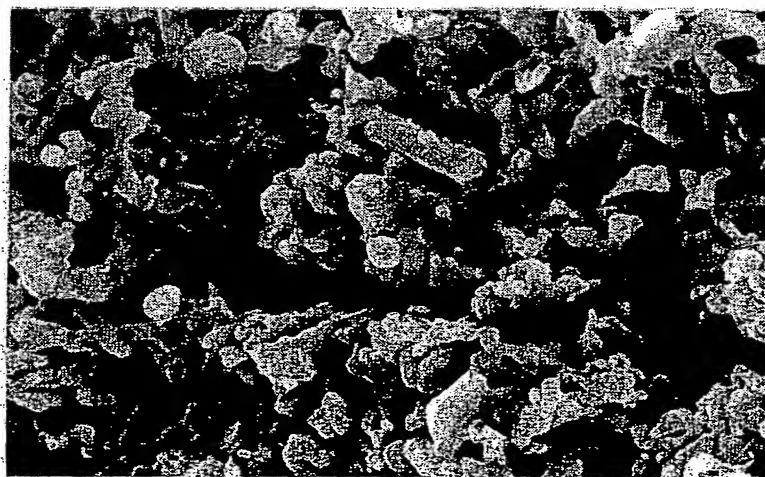
第2図



第3図

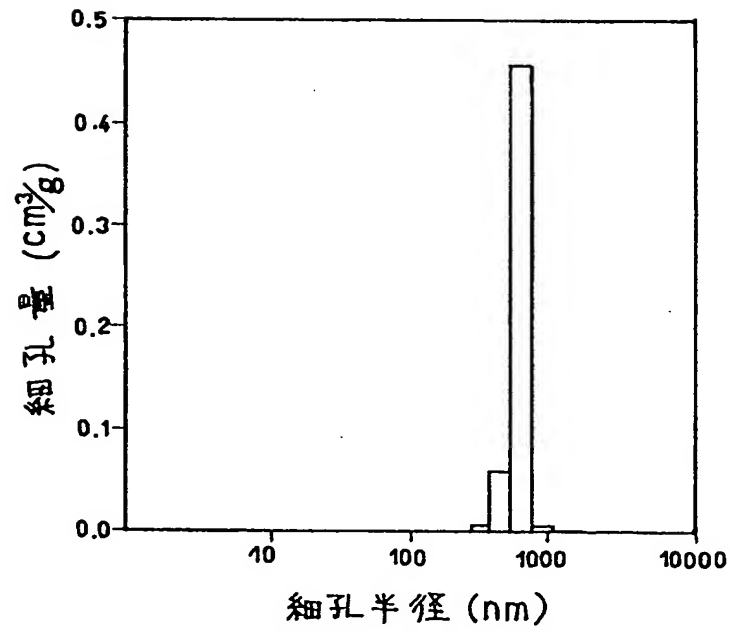


第4図

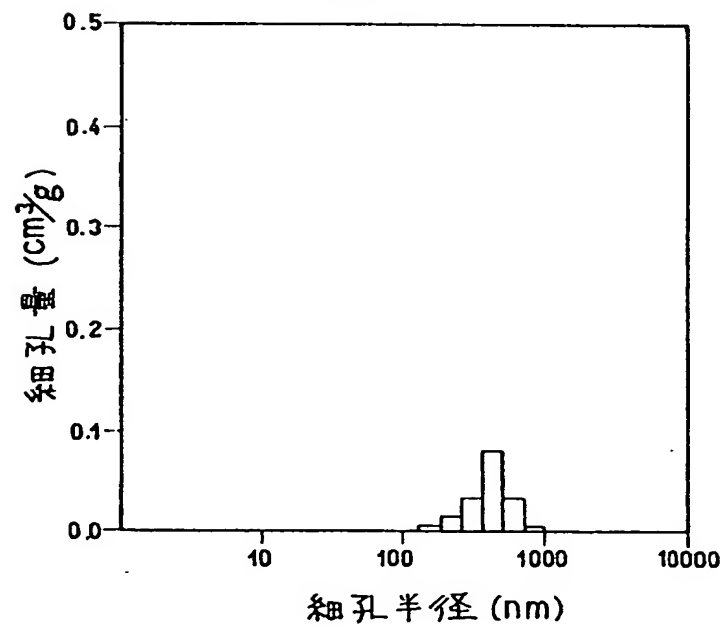


BEST AVAILABLE COPY

第5図



第6図



L1 ANSWER 1 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN  
 AN 1986-096813 [15] WPINDEX  
 DNC C1986-041195  
 TI Porous shaped glass prod. - having tubular fine porous almost constant in  
 pore dia. suitable as filter medium.  
 DC L01  
 PA (MIYA-N) MIYAZAKI-KEN  
 CYC 2  
 PI JP 61040841 A 19860227 (198615)\* 4 <--  
 US 4657875 A 19870414 (198717)  
 JP 63066777 B 19881222 (198904)  
 ADT JP 61040841 A JP 1984-162085 19840731; US 4657875 A US 1985-757313  
 19850722  
 PRAI JP 1984-162085 19840731  
 IC C03B032-00; C03C003-09; C03C011-00; C03C017-00  
 AB JP 61040841 A UPAB: 19930922  
 Prod. has tubular fine pores having almost constant pore dia. suitable for  
 use as filter medium due to the fact that filtration is carried-out  
 smoothly without any blinding, exhibiting increased strength.  
 Prod. comprises 60-80 weight% of SiO<sub>2</sub>, 7-15 weight% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6-12  
 weight% of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-7 weight% of Na<sub>2</sub>O and 3-7 weight% of CaO, and has tubular fine pores  
 dia. of 200-10,000 nm and fine pores volume of 0.3-1.2 cm<sup>3</sup>/g.  
 Production comprises heating shaped glass prod. composed of 45-70  
 weight% of SiO<sub>2</sub>, 5-15 weight% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8-30 weight% of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-10 weight% of Na<sub>2</sub>O and  
 8-25 weight% of CaO at 680-800 deg.C for 2-72 hrs. so as to be phase-separated  
 and subsequently leaching-out acid-soluble component (Ca borate phase) with  
 aqueous 1-2N HCl or HNO<sub>3</sub> solution  
 Pref. prod. to be phase-separated may be composed of 45-70 weight% of  
 SiO<sub>2</sub>, 5-15 weight% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8-30 weight% of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-10 weight% of Na<sub>2</sub>O, 4-20  
 weight% of CaO and 1.6-12.5 weight% of MgO to suppress increase in viscosity in working  
 operation without affecting any bad influence on easy control in fine  
 pores dia.  
 ADVANTAGE - Control in fine pores dia. is easily carried-out even in  
 higher Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.  
 0/4  
 FS CPI  
 FA AB  
 MC CPI: L01-F07